

# BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-92279

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 5/08

識別記号

PQE

庁内整理番号

7038-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 防食塗料

⑯ 特 願 昭62-218682

⑰ 出 願 昭62(1987)8月31日

⑱ 発 明 者 岡 井 敏 博 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 奥 村 美 明 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

⑳ 発 明 者 小 田 光 之 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

㉑ 発 明 者 山 本 隆 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

㉒ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

防食塗料

### 2. 特許請求の範囲

1. 水および酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源、水および酸素の存在する環境下でバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源およびフィルム形成性樹脂を含有する防食塗料。

2. リン酸イオン源およびバナジン酸イオン源が防錆顔料である第1項記載の防食塗料。

3. 防錆顔料がリン化合物、バナジウム化合物、必要により網目修飾イオン源および/またはガラス状物質を含有する混合物を焼成し粉砕することにより得られる第2項記載の防食塗料。

4. 防錆顔料がリン酸イオンを放出するリン化合物およびバナジン酸イオンを放出するバナジウム化合物の混合物である第2項記載の防食塗料。

5. 防食塗料が水性塗料、アニオン型電着塗料またはジソクリッチ塗料である第1項記載の防食

塗料。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属を腐食環境から保護する防食塗料に関する。

(従来の技術およびその問題点)

塗料は基本的には基材の腐食を防止するために基材表面に被覆膜を形成するものである。しかしながら、これらの塗料の中で特に防食機能を高めたものを一般的に防食塗料と称し、種々の用途に用いられている。

防食塗料の防食性は塗料中に配合されるクロム酸イオンを放出する化合物により通常付与されている。このクロム酸イオンには、クロム酸イオン( $\text{CrO}_4^{2-}$ )と例えば銅(Fe)とが反応して銅表面には安定な $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成する、いわゆるオキシダイザー(oxidizer)機能と、クロム酸イオンが還元されて生じる低級酸化クロム(例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )が銅表面に付着する、いわゆるデポジション(deposition)機能の2つの機能が存在する。こ

の2つの機能により鋼表面に物理的バリアー皮膜が形成され、極めて優れた防錆作用を発揮して鋼表面が安定に存在する。

ところが、この高い防錆能を有する6価クロムは毒性が強く、我国では種々の法規によりその使用が大きく制限されている。従って、無公害もしくは低公害の防錆作用を示す物質の研究が盛んに行われている。例えば、リン酸塩系物質、特にリン酸亜鉛、リン酸シリカまたは縮合リン酸アルミニウム等が注目され、一部実用化されている。しかしながら、リン酸系の物質は金属との反応により生じた物質が、金属を保護する前記デポジション機能のみを有する物質であり、金属表面を酸化するオキシダイザー機能を有していない。従って、これらはクロム酸イオンに比べて防錆能が劣る。

#### (発明の内容)

本発明者らは防食塗料中にリン酸イオン源とバナジン酸イオン源を含むことにより、上記リン酸イオンに不足するオキシダイザー機能をバナジン酸イオンにより補われることを見出し本発明を成

すに至った。リン酸イオン源およびバナジン酸イオン源は主として防錆顔料として提供される。本発明に用いる防錆顔料はリン化合物、バナジウム化合物、および必要により網目修飾イオン源および／またはガラス状物質を含有する混合物を焼成し粉碎することにより得られる。

本発明に使用する、リン化合物とは、加熱によって、バナジウム化合物に作用し、単なる混合体でない焼成生成物をつくることが特長であり、オルトリン酸；縮合リン酸；種々の金属のオルトリン酸塩または縮合リン酸塩；五酸化リン；リン酸塩鉱物；市販の複合リン酸塩顔料；またはこれらの混合体物が挙げられる。ここで言うオルトリン酸塩の中にはその一水素塩( $\text{HPO}_4$ 、の塩)、二水素塩( $\text{H}_2\text{PO}_4$ 、の塩)も含むものとする。また縮合リン酸塩の中にも水素塩を含むこととする。また縮合リン酸塩という用語にはメタリン酸塩も含み、通常のポリリン酸塩、ポリメタリン酸塩も含むものとする。リン化合物の具体例としてはリン酸塩鉱物、例えばモネタイト、トルフィル石、ウィットロック

すに至った。

すなわち、本発明は水および酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源、水および酸素の存在する環境下でバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源およびフィルム形成性樹脂を含有する防食塗料を提供する。

本発明の防錆塗料は水および酸素の存在する環境下でリン酸イオンとバナジン酸イオンの両者を放出すればよく、塗料自体がそれらのイオンを有していることは必要ない。従って、リン酸イオンあるいはバナジン酸イオンの形態で存在し得る塗料系の場合にはそれらのイオンを含む塗料を意味し、そのようなイオンの形で存在し得ない場合には硬化塗膜において水および酸素の存在する環境下でそれらのイオンを放出する物質を含めばよい。リン酸イオンは水溶液中において単独で存在することが少なく、種々の形態例えば、縮合体として存在するがそのような場合でも本明細書中の「リン酸イオン」の概念に含まれるものと理解される。また、バナジン酸イオンとは縮合バナジン酸イオ

石、ゼノタイム、スターコライト、ストループ石、ラン鉄鉱等；市販の複合リン酸塩顔料、例えばポリリン酸シリカ等；縮合リン酸、例えばピロリン酸、メタリン酸、縮合リン酸塩、例えばメタリン酸塩、テトラメタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ピロリン酸塩、酸性ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩；あるいはこれらの混合物が挙げられる。リン酸塩を形成する金属種は特に限定的でなく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の典型元素の金属種および遷移金属が挙げられる。好ましい金属種の例としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、鉛、スズ等が挙げられる。この他にバナジル、チタニル、ジルコニル等、オキソカチオンも含まれる。特に好ましいのはカルシウム、マグネシウムである。アルカリ金属の多量の使用は余り好ましくない。アルカリ金属のリン酸塩を用いた場合、焼成生成物が水に溶解しすぎる傾向にある。しかしながら、アルカリ金属のリン酸塩

を使用した場合において、水への溶解性の制御を防錆剤製造時あるいはその他の時点で実施できれば使用してもよい。そのような制御は例えば、水への溶解性の防止のためのマトリックス材(特に、ガラス状物質)の使用、あるいはコーティング等種々の態様が挙げられる。

本発明に用いるバナジウム化合物はバナジウムの原子価が0、2、3、4または5のいずれかまたは2種以上を有する化合物であり、これらの酸化物、水酸化物、種々の金属の酸素酸塩、バナジル化合物、ハロゲン化物、硫酸塩、金属粉などが挙げられる。これらは加熱時分解して焼成中に大気中の酸素と反応し高級化する。例えば金属粉または2価の化合物は最終的に3、4、5価のいずれかの化合物に変化する。5価のバナジウム化合物を一つの成分として含むものが好ましい。0価、例えばバナジウム金属粉は上記の理由で使用可能であるが、酸化反応が不十分等の問題があるので実用上好ましくない。5価のバナジウム化合物はバナジン酸イオンを有し、リン酸イオンと加熱反

応しヘテロポリマーを作り易い。バナジウム化合物の具体例としてはバナジウム(II)化合物、例えば酸化バナジウム(II)、水酸化バナジウム(II);バナジウム(III)化合物、例えば酸化バナジウム(III)( $V_2O_3$ );バナジウム(IV)化合物、例えば酸化バナジウム(IV)( $V_2O_5$ )、ハロゲン化バナジル( $VOX_n$ )等;バナジウム(V)化合物、例えば酸化バナジウム(V)( $V_2O_5$ );バナジン酸塩、例えば、種々の金属のオルトバナジン酸塩、メタバナジン酸塩またはピロバナジン酸塩、ハロゲン化バナジル( $VOX_n$ )等;またはこれらの混合物が挙げられる。バナジン酸塩の金属種はリン酸塩で示したものと同一ものが挙げられる。これはバナジウムの酸化物と種々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩等とを600℃以上に焼成して作っても良い。この場合もアルカリ金属は溶解性の故に余り好ましくないが、リン酸塩において説明した適当な処理をして溶解性を制御すればこれらの使用も差つかえない。またハロゲン化物、硫酸塩も同様である。

本発明に用いる網目修飾イオンとはリン化合物とバナジウム化合物との焼成生成物が形成する網目構造を変性するため添加される金属イオン種を意味し、具体的には種々の金属イオン種、例えばアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、その他の典型元素の金属イオンおよび遷移金属イオンが挙げられる。好ましい網目修飾イオンの例としてはリン酸の金属塩に記憶されたものが挙げられる。網目修飾イオン源は上記金属種の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩あるいは塩化物等が例示され、最も好ましくは酸化物、水酸化物、炭酸塩である。上記金属イオン種の中でアルカリ金属を用いた場合、あるいは上記イオン源として硫酸塩または塩化物を用いた場合にはこれらの化合物が水に溶解し過ぎる傾向にある。このような場合でも、前述のごとく適当な措置、例えばマトリックス材の使用あるいは粒子のコーティング等を行って水への溶解性を制御すればよい。

本発明で用いるガラス状物質とはマトリックス

形成性ガラス、例えばケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラスのみならず、これらに金属元素、例えば、網目修飾イオンを含むものを含み、600℃で溶融するものである。これに該当するガラス状物質は、シリカ(石英)ガラス;ケイ酸塩ガラス、例えばソーダ石灰ケイ酸塩ガラス( $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系)、鉛-ケイ酸塩ガラス( $Na_2O-PbO-SiO_2$ 系)、アルミノケイ酸ガラス( $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 系)、ホウケイ酸塩ガラス( $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系);鉛-ホウ酸塩ガラス( $PbO-B_2O_3$ 系、通称ハンダガラス);アルミノ-ホウリン酸塩ガラス( $B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5$ 系)アルミノ-ホウ酸塩ガラス( $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ 系);アルミノ-リン酸塩ガラス( $P_2O_5-Al_2O_3-ZnO$ 系);等が挙げられる。好ましいガラス状物質の例としては、ソーダ石灰系(Cガラス)、例えば日本ガラス繊維製ガラスフレーク(CCF-150);アルミノケイ酸塩ガラス(Eガラス)、例えば日本ガラス繊維製ガラスフレーク(CEF-150);ホウケイ酸塩ガラス、例えばコーニング社

製のバイレックスが挙げられる。ガラス状物質の微粉末の1gを水100mlに分散・懸濁した時の液の導電率が $500\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のものが好適である。 $500\mu\text{s}/\text{cm}$ を越えると防錆能が低下する。

リン化合物、バナジウム化合物および更に必要に応じガラス状物質、網目修飾イオン源からなる混合物を焼成して、冷却後粉砕することにより本発明に用いる防錆剤が得られる。混合物中には必要に応じて他の無機物質、例えばマトリックス材等を混合してもよい。焼成は上記成分からなる混合物の焼成生成物の熔融温度( $T_f$ )以上の温度、具体的には $600^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $1000^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは上記 $T_f$ とガラス状物質の熔融温度の高い方の温度以下で行なわれる。この温度以下であると、反応が不十分となり、各成分が単に混合された状態が残る。このような場合、塗膜の防食性能を悪化する。リン化合物とバナジウム化合物の配合量は $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比に換算して0.3~100、好ましくは1~10

キド樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、メラミン樹脂、アレイン化ポリブタジエン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ケイ酸エステル、シリコン樹脂、ポリアクリル酸エステル等が例示される。

本発明の防錆塗料は如何なる形態をとってもよく、例えば水性塗料、溶剤型塗料、粉体塗料、電着塗料、スプレー塗料、刷毛塗り塗料、クリアー塗料等が挙げられる。また、本発明の防食塗料はアルミニウム粉を含む水性塗料やジंकリッチ塗料等も包含する概念として考えられる。例えばアルミニウム粉を含有する水性塗料の場合は、上記防食性能が基材となる金属のみではなく、金属粉、特にアルミ粉顔料の防食性にも役立ち、水性塗料に特有の金属粉の酸化等が防止され、高い金属光沢を付与する。またジंकリッチペイントの場合は塗膜上に白錆が発生し易く、2次表面処理工程の増大することあるいはジंकリッチ塗膜上に油井系塗料やアルキド系樹脂塗料を上塗り下場合、層間剝離をおこす等の欠点があったが、リン酸イ

である。網目修飾イオン源の添加量は本発明に用いる防錆剤の全ての金属陽イオン(M)の量を、Mがとりうる酸化物の形( $\text{MO}$ 、 $\text{M}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MO}_2$ または $\text{M}_2\text{O}$ )の形で表わして、 $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ のモル数の和の3倍以下、好ましくは0~2.0倍となるように添加する。Mがとりうる酸化物の形はMが1価金属の場合は $\text{M}_2\text{O}$ 、Mが2価金属の場合は $\text{MO}$ 、Mが3価金属の場合は $\text{M}_2\text{O}_3$ 、Mが4価の場合は $\text{MO}_2$ 、さらにMが2価、3価の混合原子価、(例えばMnは焼成した条件で2価、3価をとりやすい)ものは $\text{M}_2\text{O}_3$ で代表して表すこととする。ガラス状物質はリン化合物、バナジウム化合物および網目修飾イオン源の合計の5~500倍、好ましくは10~100倍の量で配合する。上記範囲を越えると十分な防錆性は得られない。

本発明の防食塗料は上記防錆剤の他にフィルム形成性樹脂が主成分として配合される。フィルム形成性樹脂は従来使用の如何なるものを用いてもよく、例えばマレイン化油、エポキシ樹脂、アル

オンおよびバナジン酸イオンは亜鉛の活性を適度に抑制し、これらの白錆および上塗り付着性を改善した。本発明の防錆剤を配合したアニオン型電着塗料の場合には驚くべきことに防錆性に加えてつきまわり性が大きく改善されることも見出された。

本発明の防錆塗料には上記塗料の種々の形態に応じて、溶剤、着色顔料、体質顔料、その他種々の添加剤(例えば垂れ防止剤、流れ調整剤、紫外線防止剤等)を含んでもよい。本発明の防食塗料は塗料全固形分100重量部に対してリン酸イオン源とバナジン酸イオン源の両者を合わせて0.1~50部、好ましくは0.5~20部配合される。ジंकリッチ塗料の場合には防食塗料に含まれる亜鉛末100重量部に対して、リン酸イオン源とバナジン酸イオン源に両者を合わせて0.3~30部配合される。

本発明を適用する金属材は鋼材、高強度鋼、高張力鋼、メッキ鋼板、ステンレス鋼等の合金、鋳鉄、アルミニウムやその合金等が挙げられる。

本発明の防食塗料が有効に作用する腐食条件は一般的には水あるいは酸素が存在する条件または塗膜フクレ(プリスター)が発生し易い条件であり、腐食を促進すると考えられている他のイオン(例えば、塩素イオン)等が存在してもよい。塗膜フクレ(プリスター)は塗膜劣化の一態様で種々の条件下で発生するが、特に温度勾配条件(塗膜表面と裏面の温度に差がある場合)あるいは電気防食条件(一般的な鋼材の酸化防食を電氣的還元して防止する方法であるが、逆に塗膜劣化が大きい)で発生し易い。本発明の防食塗料はこの塗膜劣化し(広義の腐食に含まれる)も有効に抑制する。本発明の最適の腐食条件はpHが2～9の範囲内である。pH 2～5でプリスターの抑制作用が強く、pH 5～9で一般的な腐食抑制作用が強い。この範囲を越えると、防錆効果が低下する。

#### (発明の作用および効果)

本発明の防食塗料を塗装した場合、塗膜中に水、酸素が浸透して塗膜中の防錆顔料からバナジウム酸イオンとリン酸イオンが適度に溶解する。バナジ

ウム酸イオンは、前述のリン酸イオンに欠けているオキシダイザー機能を補う、このイオン種は水と酸素の存在する腐食条件下で溶液内レドックス・カップルを構成して負なレドックス電位を示し、前記のオキシダイザー機能を果たす。一方、リン酸イオンは腐食条件下で難溶性の沈澱皮膜を形成し、デポジション機能を有する。

この本発明の防食塗料は、前述のように防錆機能をリン酸イオンとバナジウムの可溶性イオンの両者により生じさせ、クロム酸イオンと同等もしくは、それ以上の防錆能を発揮する。本発明は無公害・低公害の金属材の優れた防食塗料を提供する。本発明の防食塗料により抑制される腐食は腐食減量、腐食割れ、水素脆性、糸錆、孔食、端面腐食、折り曲げ等の加工部腐食あるいは塗膜のフクレ(プリスター)等である。

#### (実施例)

以下本発明を実施例により詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 参考例 1

以下の表-1に示す成分を混合することにより防錆剤を作製した。

表-1

番号	リン化合物 (重量部)	バナジウム化合物 (重量部)	網目修飾イオン源 (重量部)
1-a	第2リン酸 マグネシウム (5)	$Mn_2O_3 \cdot V_2O_5$ 焼成物 (5)	-
1-b	第2リン酸 マグネシウム (7)	$3 ZnO \cdot V_2O_5$ 焼成物 (3)	-
1-c	第2リン酸 カルシウム (5)	$Mn_2O_3 \cdot V_2O_5$ 焼成物 (5)	-
1-d	第2リン酸カルシウム+酸化バナジウム (3)+酸化カルシウム (7)		-
1-e	第2リン酸 マグネシウム (10)	$3 MnO_2 / V_2O_5$ 焼成物 (1)	-
1-f	" (10)	" (1)	-
1-g	" (87)	" (1)	MgO (1)
1-h	" (10)	" (1)	" (0.9)
1-i	" (75)	" (1)	$Ca(OH)_2$ (1.6)
1-j	第2リン酸 カルシウム (10)	" (1)	" (0.4)
1-k	第3リン酸 マグネシウム (10)	" (1)	-
1-l	第2リン酸 カルシウム (1)	$MnO_2 / V_2O_5$ 焼成物 (1)	-

## 参考例2

表-2に示す成分を同じ表に示す条件で焼成してリン酸イオン源とバナジン酸イオン源の両者を  
含む防錆剤を粉砕することにより得た。

表-2

番 号	リン化合物	バナジウム化合物	モル比 $P_2O_5/V_2O_5$	焼 成 温度(℃)	焼 成 時 間	冷却速度 (℃/分)
2-a	オルトリン酸	$3 CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	5/1	600	1	100
2-b	メタリン酸	$CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1/1	800	1	100
2-c	ピロリン酸	$MnO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1/1	800	1	100
2-d	リン酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$	酸化バナジウム(V) " ( $V_2O_5$ )	1/1	1100	2	300
2-e	リン酸1水素マグネ シウム $MgHPO_4$	"	2/1	1100	2	300
2-f	オルトリン酸マグネ シウム $Mg_3(PO_4)_2$	$CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1/1	1400	2	500
2-g	リン酸亜鉛処理 スラッジ	$3 CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1/1	1400	2	600
2-h	メタリン酸カルシウム $CaO \cdot P_2O_5$	$MgO \cdot V_2O_5$ 焼成物	1/1	1200	1	200
2-i	メタリン酸カルシウム $CaO \cdot P_2O_5$	$CaO \cdot V_2O_5$ 焼成物	50/1	1100	2	300

## 参考例3

表-3に示す成分を表-3に示す温度で焼成し、  
冷却した後粉砕することによりリン酸イオン源お  
よびバナジン酸イオン源を含む防錆剤を作製した。

表-3

番 号	リン化合物	バナジウム化合物	網目修飾 イオン源	モル比	焼 成	焼成	冷却速度 (°C/分)
				$P_2O_5:V_2O_5:MO^*$	温度(°C)	時間	
3-a	$Ca(H_2PO_4)_2$	バナジウム化合物 ( $V_2O_5$ )の焼成物	$3CaO \cdot B_2O_3$	2:1:6	1100	1	300
3-b	$MgHPO_4$	" ( $V_2O_5$ )	CaO	2.5:1:10	1100	1	300
3-c	$Mg_2(PO_4)_2$	" ( $V_2O_5$ )	CaO	3:1:10	1400	3	600
3-d	$P_2O_5$	$V_2O_5$ と $V_2O_3$ の混合 物 (モル比1:1)	CaO	1:1:4	650	1	300
3-e	$P_2O_5$	$CoO \cdot V_2O_5$ 焼成物	$Ca(OH)_2$	2:1:6	1100	2	500

\*  $MO$ は $MO$ 、 $M_2O$ または $M_2O_3$ のいずれかであってよい。

## 参考例 4

以下の表-4 に示す成分を混合した後、熔融し  
次いで冷却した後粉砕することにより本発明の防  
錆剤を得た。

表-4

番 号	リン化合物	バナジウム化合物	網目修飾 イオン源	モル比 $P_2O_5:V_2O_5:MO$	ガラス 状物質	* 重量比 (倍)
4-a	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2:1:4.5	バイレックス	50
4-b	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2:1:4.5	Cガラス	50
4-c	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2:1:4.5	Eガラス	50
4-d	メタリン酸	$V_2O_5$	LiOH	2:1:4.5	バイレックス	10

\* リン化合物+バナジウム化合物+網目修飾イオン源の総量に  
対するガラス状物質の重量比。



## 実施例 1～4 および比較例 1～4

本実施例は上記参考例 1 の防錆剤を種々の塗料中に含有させた塗料の防食性能を調べた例である。

水性エマルジョン塗料(日本ペイント社製水性ニッペワイド)、熱硬化性樹脂の例としてメラミンアルキド樹脂、常温硬化型エポキシ樹脂に各々防錆剤を添加し鋼板に塗装して、10日間自然乾燥または140℃で30分間焼き付け乾燥した。乾燥膜厚は50μmであった。得られた塗装板にJIS Z 2371によるソルトスプレーテストを行なって剥離性およびブリストアを判定した。また比較のためにリン酸イオン源またはバナジン酸イオン源どちらかを有しないものを作製し同様の実験を行なった。結果を表-5に示す。

表-5

実施例	樹脂系	防錆剤	ソルトスプレーテスト	
			剥離性	ブリストア(500h)
1	エマルジョン樹脂	1-a	◎	○
2	メラミンアルキド	1-b	◎	○
3	エポキシ	1-c	○	○
4	エポキシ	1-d	◎	◎
比較例				
基準	メラミンアルキド	なし	×	×
1	エポキシ	第2リン酸マグネシウム	△	△
2	メラミンアルキド	第2リン酸マグネシウム	△	△
3	メラミンアルキド	2 CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 炭化物	△	△
4	エマルジョン塗料	2 CaO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 炭化物	×	×

評価方法ソルトスプレーテストの剥離性

カット部からの片側剥離幅

本発明の顔料を他の体質顔料で補ったものを剥離幅を1として次のランク付けにより表示した。

- × 基準値よりも悪い 1.2 < 比
- △ 基準と同程度 0.7 < 比 < 1.2
- 基準より良好 0.2 < 比 < 0.7
- ◎ 基準より非常に良好 比 < 0.2

ブリストア

カットなしでソルトスプレー試験に入れて500時間後外観を肉眼で判定する。

- ブリストア僅か
- △ ブリストア少ない
- × 多い

## 実施例 5～13 および比較例 5～6

日本ペイント社製常温硬化型エポキシ樹脂系塗料(商品名コボンマスチックプライマー)に表-6に示す化合物を5重量部加えて塗料を得た。得られた塗料をサンドブラストされた鋼板にエアースプレーで乾燥膜厚100μmになるように塗装し、

常温で10日間乾燥した。得られた塗装鋼板のブリストア試験を以下に行なった。

温度勾配下ブリストア試験

塗装側40℃/裏側20℃の温度勾配下に水に浸漬14日間放置した後のブリストア(フクレ)を目視で評価した。

◎-比較試験より大変良好。

○-良好。

△-比較資料同程度。

×-比較資料より劣っている。

この場合比較資料は比較例5に示す体質顔料のみを用いて防錆顔料を用いない場合である。

表-6

実施例	防錆剤	温度勾配下 プリスター
5	2-a	○
6	2-b	○
7	2-c	○
8	2-d	◎
9	2-e	○
10	2-f	○
11	2-g	△
12	2-h	◎
13	2-i	◎
比較例5	なし	
6	ストロンチウム クロメート	×

実施例14～18および比較例7、8

次の処方サンドミルで混合することにより塗料を作製した。

## 成 分

## 重量部

コールタールピッチワニス

30

表-7

実施例	防錆剤	ソルトスプレー
14	3-a	○
15	3-b	◎
16	3-c	○
17	3-d	○
18	3-e	○
比較例 7	なし	×
8	ストロンチウム クロメート	×

実施例19～22および比較例9

本実施例は耐糸錆性について試験した。

メラミンアルキド樹脂系塗料に以下の表-8に示した参考例4の防錆剤を5重量部配合して、常法により冷間圧延鋼板に塗装し140℃で30分間焼き付け硬化した。

糸錆試験はソルトスプレーテストを24時間行ない、その後80%相対湿度の湿度下(35℃)で静置し、145時間後の糸状の錆の平均長さを

ポリオール樹脂ワニス	12
体質顔料	20
参考例3の防錆剤	2
垂れ止め剤	0.5
メチルイソブチルケトン	5
キシロール	20.5
トリイジンイソシアネートと ポリオールとの反応物 (日本ポリウレタン社コロネート55)	10

得られた塗料ダグ鋼板(JISG3141S  
PCCSD)にエアースプレーで乾燥膜厚200

μmになるように塗装し、常温で10日間乾燥した。得られた塗装板をソルトスプレー(JIS Z 2371)テストを行なって実施例1と同様に評価した。

その結果を表-7に示す。

比較例であるストロンチウムクロメートを同重量量した塗料と比較し、非常に優れているものを◎、優れているものを○、同等のものを△、劣っているものを×の4段階で表記した。結果は表-8に示す。

表-8

実施例	防錆剤	耐糸錆性
19	4-a	○
20	4-b	○
21	4-c	○
22	4-d	◎
比較例 9	なし	

実施例23～32および比較例10

本発明はアニオン型電着塗料に用いた例を示す。

## アニオン型水性樹脂の合成

日石ポリブタジエンB-	1000g
1500*)	
アンチゲン 6C*)	10g
無水マレイン酸	250g

脱イオン水	20g
ジエチルアミン	0.5g
プロピレングリコール	100g
エチルセロソルブ	340g

\*<sup>1</sup>) 日本石油化学(株)製: Mn 1500、ビニル

65%、トランス14%、シス16%

\*<sup>2</sup>) 住友化学(株): N-メチル-N'-(1,3-ジメチルブチル)、p-フェニレンジアミン

冷却管付2ℓコルベンに、日石ポリブタジエンB-1500 1000gを仕込み、アンチゲン6C 10gと無水マレイン酸25gを添加する。攪拌しながら、内温190~200℃に保ちながらマレイン酸のポリブタジエンへの付加重合反応を行なう。昇温後約5時間でジメチルアニリン呈色反応で反応が終了したことを確認した。その後内温を100℃まで冷却し、脱イオン水20gとジエチルアミン0.5gの混合物を約30分間で滴下する。滴下終了後約1時間攪拌を続け、酸価が140であることを確認した。その後プロピレングリコール100gを添加し110℃で3時間反

#### 樹脂

トリエチルアミン	14.0
ニューコール710F(* <sup>2</sup> )	1.0
ナフテン酸コバルト	1.5
脱イオン水	358.5
上記顔料ペースト	100.0

\*<sup>2</sup>) 日本乳化剤(株)製: ノニオン系界面活性剤

マレイン化ポリブタジエン樹脂、βヒドロキシフェノールエーテル化合物A、トリエチルアミン、ニューコール710F、およびナフテン酸コバルトを加えて攪拌後脱イオン水により乳化分散し、均一なエマルジョンを得た。このエマルジョンに顔料ペーストを添加し、アニオン型電着塗料を得た。

この電着塗料を用いて脱脂したSPCCダル鋼板(日本テストパネル(株)社製)2枚を1cmの間隔にて2枚ならべて電着塗装した。電着塗装の条件は、温度28℃±0.5℃、電圧は、リン酸亜鉛処理鋼板(SPCCダル鋼板にグラノジンスD-5000(日本ペイント(株)製)処理をほどこした

応させ全酸価が125であることを確認した。その後エチルセロソルブ340gを加え、80℃で約1時間攪拌した後、合成を完了した(固形分80%)。

#### 顔料ペーストの調整

上記マレイン化ポリブタジエン樹脂125gを採取し、これにトリエチルアミン13gを加え、次いで脱イオン水250gを徐々に加え、均一に溶解し、不揮発分約26%のワニスとした。次に、参考例に示す防錆剤および他の顔料を加え、ディスパーで約1時間混合攪拌した。この混合物にガラスビーズを加えた後SGで粒度20μ以下に分散し、ガラスビーズをロ別した後、脱イオン水1112gを加え、製造を終了した(固形分20%)。

#### 塗料の調製

以下の成分を用いてアニオン型電着塗料を作成した。

成 分	重量部
上記マレイン化ポリブタジエン	125.0

もの)に対し、30~35μmの膜厚の塗膜が塗装される値に設定した。得られたパネルを170℃で25分間硬化し、得られた塗膜の膜厚をパネル同士面した面(内面)と、外側に向いた面(外面)で測定した。結果を表-9に示した。実施例1の塗料は、内面、つまり、電流が入り込み難く、通常塗装され難い面の方が塗装膜厚が大きかった。

また、この塗料を、SS-41ショットブラスト鋼板(粗度50μm程度、日本テストパネル(株)社製)に平均膜厚30~35μmとなる様に塗装した。得られた塗膜に対して塩水噴霧試験を行ない、耐点錆性、腐食幅、耐ブリストア性を比較例10のものと比較した。結果を表-9に示した。

## 実施例33～36および比較例11

本実施例は参考例で製造した防錆剤を水性のメタリック塗料(長さ約25 $\mu$ m、厚さ約0.8 $\mu$ mのフレーク状のアルミニウム顔料を含む)に0.5重量部添加して、この塗料を50℃に静置した後、1時間の間に発生してくる水素ガスを捕獲しその量(塗料50g当たりの水素ガス発生量)を求め、その結果を表-10に示す。

水性塗料は以下のように製造した。

## 製造例

## &lt;ポリエステル樹脂の製造&gt;

攪拌器、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた2ℓコルベンに、ビスヒドロキシエチルタウリン13.4重量部、ネオペンチルグリコール13.0重量部、アゼライン酸23.6重量部、無水フタル酸18.6重量部およびキシレン2.7重量部を仕込み、昇温する。反応により生成する水をキシレンと共に沸かせ除去する。

還流開始より約2時間をかけて温度を190℃にし、カルボン酸相当の酸化が14.5になるまで

攪拌と脱水を継続し、次に140℃まで冷却する。次いで140℃の温度を保持し、「カージュラE10」(シェル社製のパーサティック酸グリシジルエステル)31.4重量部を30分で滴下し、その後2時間攪拌を継続し、反応を終了する。得られるポリエステル樹脂は酸価59、ヒドロキシル価90、Mn1054であった。

## &lt;樹脂粒子の製造&gt;

攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた1ℓの反応容器に、脱イオン水28.2重量部、上記方法で得たポリエステル樹脂1.0重量部およびジメチルエタノールアミン0.75重量部を仕込み、攪拌下温度を80℃に保持しながら溶解し、これにアゾビスシアノ吉草酸4.5重量部を脱イオン水4.5重量部とジメチルエタノールアミン4.3重量部に溶解した液を添加する。次いでメチルメタクリレート70.7重量部、n-ブチルアクリレート94.2重量部、スチレン70.7重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート3.0重量部およびエチレングリコールジメタクリレート4.5重量

部からなる混合溶液を60分間を要して滴下する。滴下後さらにアゾビスシアノ吉草酸1.5重量部を脱イオン水1.5重量部とジメチルエタノールアミン1.4重量部にとかしたものを添加して80℃で60分間攪拌を続けたところ、不揮発分45%、pH7.2、粘度9.2cps(25℃)、粒子径0.156 $\mu$ mのエマルションが得られる。このエマルションを噴霧乾燥して水を除きキシレン20.0重量部に樹脂粒子1.0重量部を再分散し樹脂粒子のキシレン分散液を作製した。粒子径は0.3 $\mu$ mであった。

## &lt;メタリック塗料用樹脂の製造&gt;

攪拌機、温度調節器、冷却管を備えた1ℓの反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル7.6重量部を仕込み、さらにスチレン4.5重量部、メチルメタクリレート6.3重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.8重量部、n-ブチルアクリレート11.7重量部、メタクリル酸2.7重量部、ラウリルメルカプタン3重量部、アゾビスイソブチロニトリル3重量部からなるモノマー溶

表-9

実施例	防止錆剤	膜厚	
		内面	外面
23	1-e	26	18
24	1-f	27	15
25	1-g	33	30
26	1-h	34	32
27	1-i	31	26
28	1-j	20	14
29	1-k	28	24
30	1-l	30	20
31	2-f	30	16
32	4-a	34	33
比較例10	ストロンチウムクロレート	35	35

液61重量部を添加して攪拌下温度を120℃で滴下した後、1時間攪拌を継続した。さらにジメチルエタノールアミン28重量部と脱イオン水200重量部を添加して、不揮発分50%、樹脂の数平均分子量6,000のアクリル樹脂ワニスを得た。この樹脂の特徴はOH価70、酸価58、Sp値11.3であった。

#### <メタリック塗料の調製>

上記樹脂ワニス140重量部に上記の有機溶剤膨潤樹脂粒子分散液30重量部、各アルミニウム顔料10重量部および架橋剤としてサイメル303を30重量部を攪拌混合したものを脱イオン水で希釈し、No.4フォードカップで25~30秒(20℃)になるまで希釈しメタリック塗料とした。

#### <水性のクリアー塗料の調製>

上記<メタリック塗料用樹脂の製造>と同様にn-ブチルアクリレート65.8重量部、メチルメタクリレート11.8重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート16.2重量部、メタクリル酸6.1重量部およびアゾビスイソブチロニトリル5重

量部を用いて重合体を作成した。

この重合体をジメチルエタノールアミンで100%中和後、水で希釈し、不揮発分50%の水溶性樹脂ワニスを得た。

得られた水溶性樹脂ワニスをヘキサメトキシメチロールメラミン(三井東圧社製「サイメル303」)を架橋剤として使用し、その樹脂固形分比が70/30となるように配合し、脱イオン水を用いてNo.4フォードカップで30~35秒(20℃)になるまで希釈し水性クリアー塗料とした。

#### 塗装実験例

中塗り鋼板に上記メタリック塗料、次いで上述のクリアー塗料を乾燥塗膜で前者20ミクロン、後者30ミクロンとなるように温度23℃、湿度60%の環境下でエースプレー塗装した。前者をインターバル1分間でツーステージで塗布し、その後5分間80℃で乾燥しワンステージで後者で塗装し、7分間セッティングした。次いで、塗装板を乾燥機で150℃20分間焼き付けし、試験板を作成した。

表-10

実施例	防錆剤	水素発生量 (cc)	光輝性
33	1-a	3	○
34	1-d	4	○
35	2-a	2	○
36	3-a	4	○
比較例11	なし	10	○

以下の処方を用いてジンクリッチペイントを作製した。

成分	重量部
エチルシリケート28 (日本コロコート社製)	52.1
イソプロパノール	38.9
水	8.6
0.1N塩酸	0.4
顔料)	
成分	重量部
亜鉛末(三井金属鉱業株式会社 CS品)	70.4

#### 参考例1-aの防錆剤

3.2

クレー(エンジェルハード社製 17.7  
ASP200)

上記成分のうち水と塩酸を除いた残りの成分を反応容器に入れ、40℃に攪拌したなら水と塩酸を1時間に亘り滴下した。滴下終了後1時間攪拌を継続して、塗料液を作製した。得られた塗料液と上記顔料を混合分散してジンクリッチペイントを作製した。

得られたジンクリッチペイントをサンドブラストされた鋼板用いてエースプレーにして乾燥膜厚15±2μmに塗布し、20℃相対湿度75%に7日間乾燥した後、試験に供した。試験は塩水噴霧試験と上塗り比較試験を行なった。

(1) 塩水噴霧試験(試験はJIS Z 2371に規定された塩水噴霧試験を240時間行ない、赤錆の発錆状態をASTM(D610)により判定し、かつ白錆発錆状態は良好であった。

(2) 上塗り付着試験(市販の油性錆止め塗料

を2回塗り6ヶ月間屋外に放置後ごばん目試験を行い、剥離状態をJ I S K 5 4 0 0により判断した。なおカットの幅は5 mmで行った。上塗り付着性は共に良好であった。

比較のために本発明の防錆剤を用いないジンクリッチペイントを同様に作製し、同様の試験を行ったところ、塩水噴霧および上塗り付着性共に悪かった。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代 理 人 弁理士 青 山 保 ほか2名

第1頁の続き


②発明者	福 田	英 夫	大阪府寝屋川市池田中町19番17号	日本ペイント株式会社 内
②発明者	桑 島	輝 昭	大阪府寝屋川市池田中町19番17号	日本ペイント株式会社 内

## 手続補正書

特許庁長官殿

昭和63年9月17日

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第 218682 

## 2. 発明の名称

防食塗料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

名称

日本ペイント株式会社

代表者

佐々木 一 雄

## 4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号

ツイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 井理士 (6214) 青 山 徹

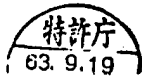


## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

方式



気中の」を削除する。

(11)同第10頁第3行、「ものを含み、」とあるを、「ものを含む。」に訂正する。

(12)同第10頁第3～4行、「600℃……ものである。」を削除する。

(13)同第13頁第3行、「500μs」とあるを、「500μS」に訂正する。

(14)同第11頁第4行、「500μs」とあるを、「500μS」に訂正する。

(15)同第13頁第6行、「防錆塗料」とあるを、「防食塗料」に訂正する。

(16)同第13頁下から第3～2行、「油井系」とあるを、「油性系」に訂正する。

(17)同第13頁下から第2行、「上塗り下」とあるを、「上塗りした」に訂正する。

(18)同第14頁第7行、「防錆塗料」とあるを、「防食塗料」に訂正する。

(19)同第14頁下から第7行、「防飾塗料」とあるを、「防食塗料」に訂正する。

(20)同第18頁の表-1全体を別紙のように訂

## 7. 補正の内容

(1)明細書第2頁下から第6行、「CrO.<sup>\*</sup>」とあるを、「CrO.<sup>\*</sup>」に訂正する。

(2)同第4頁第8行、「境下で」の後に「、」を挿入する。

(3)同第4頁下から第4行、「形態」の後に「、」を挿入する。

(4)同第5頁第6行、「混合物を」の後に「必要により」を挿入する。

(5)同第5頁第7行、「化合物とは」とあるを、「化合物は」に訂正する。

(6)同第5頁第7行～第9行、「加熱に……特長であり、」を削除する。

(7)同第5頁下から第7行、「HPO.<sup>\*</sup>」とあるを、「HPO.<sup>\*</sup>」に訂正する。(8)同第5頁下から第7～6行、「H<sub>2</sub>PO.<sup>\*</sup>」とあるを、「H<sub>2</sub>PO.<sup>\*</sup>」に訂正する。

(9)同第7頁下から第9行、「加熱時」の後に「又は、水の存在下で」を挿入する。

(10)同第7頁下から第8～9行、「焼成中に大正する。

(21)同第20頁表-2中「番号」の横欄の第5カラムに「焼成時間」とあるを、「焼成時間(h)」に訂正する。

(22)同第22頁表-3の「番号」の横欄の第7カラムに「焼成時間」とあるを、「焼成時間(h)」に訂正する。

(23)同第22頁表-3の3-aの横欄の第3カラム「バナジウム化合物」とあるを、「バナジウム(V)酸化物」に訂正する。

(24)同第22頁表-3の3-cの横欄の第2カラムに「Mg<sub>2</sub>(PO.)」とあるを、「Mg<sub>2</sub>(PO.)<sub>2</sub>」に訂正する。

(25)同第23頁第2行、「溶融」の前に「1400℃で」を挿入する。

(26)同第26頁表-5中「比較例基準」の「剥離性」の欄の「×」とあるを、「△」に訂正し、同第26頁表-5中「比較例基準」の「ブリストー」の欄の「×」とあるを、「△」に訂正する。

(27)同第27頁第5行、「1.2&lt;比」とあるを、

「1.2 ≤ 比」に訂正する。

(28)同第27頁第6行、「0.7 < 比」とあるを、

「0.7 ≤ 比」に訂正する。

(29)同第27頁第7行、「0.2 < 比」とあるを、

「0.2 ≤ 比」に訂正する。

(30)同第29頁表-6中「比較例5」の「温度勾

配下プリスター」の欄に「△」を記入する。

(31)同第31頁下から第2行、「80 %」とある

を、「85 %」に訂正する。

(32)同第37頁表-9、「膜厚」とあるを、「膜

厚(μm)」に訂正する。

(33)同第43頁下から第8行、「(日本コルコ

ート社製)」とあるを、「(コルコート社製)」に訂正す

る。

(34)同第43頁下から第2行、「三井金属鉱業

株式会社」とあるを、「三井金属鉱業(株)」に訂正する。

以 上

〔 別 紙 〕

表-1

番号	リン化合物 (重量部)	バナジウム化合物 (重量部)	網目修飾イオン源 (重量部)
1-a	第2リン酸 マグネシウム(5)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物 (5)	-
1-b	第2リン酸 マグネシウム(7)	3 ZnO・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物 (3)	-
1-c	第2リン酸 カルシウム (5)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物 (5)	-
1-d	第2リン酸 カルシウム (1)	酸化バナジウム (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 第1リン酸 カルシウム (Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O) 水酸化カルシウム (Ca(OH) <sub>2</sub> ) * 合計 (1)	-
1-e	第2リン酸 マグネシウム(10)	3 MnO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物 (1)	-
1-f	" (10)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1)	-
1-g	" (87)	" (1)	MgO (1)
1-h	" (10)	" (1)	"
1-i	" (75)	" (1)	(0.9) Ca(OH) <sub>2</sub> (1.6)
1-j	第2リン酸 カルシウム (10)	" (1)	"
1-k	第3リン酸 マグネシウム(10)	" (1)	(0.4)
1-l	第2リン酸 カルシウム (1)	MnO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 焼成物 (1)	-

注 \* ) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とCa(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>OとCa(OH)<sub>2</sub>をモル比で

0.7:0.5:1.4の比で混合し、乳鉢で5時間攪拌した。生成した

反応物を200℃で1時間乾燥したあと、更に乳鉢で1時間粉砕した。

\* ) 混合は乳鉢で5時間行ない、その後200℃で1時間乾燥したあと、更に乳鉢で1時間粉砕した。



手続補正書 (方式)

特許庁長官 殿 昭和63年11月11日

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 218682号

2. 発明の名称

防食塗料



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

名称 日本ペイント株式会社

代表者 佐々木 一雄

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号

ツイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 弁理士 (6214) 青 山 稔



5. 補正命令の日付 昭和63年11月8日(発送日)

6. 補正の対象 昭和63年9月17日に提出した手続補正書の「補正の内容」の欄

方式  
審査



7. 補正の内容

(1)昭和63年9月17日に提出した手続補正書の「補正の内容」の(13)欄を次のように訂正する。

「同第11頁第3行、「500μs」とあるを「500μS」に訂正する。」

(2)同(15)欄を次のように訂正する。

「同第13頁第6行、「防錆塗料」とあるを、「防食塗料」に訂正する。」

(3)同(18)欄を次のように訂正する。

「同第14頁第7行、「防錆塗料」とあるを、「防食塗料」に訂正する。」

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**